

DOCKET NO.: 271531US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Wolfgang GASCHLER

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/13489

INTERNATIONAL FILING DATE: December 1, 2003

FOR: FREE-RADICAL POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF A REGULATOR

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 56 617.8	03 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/13489. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



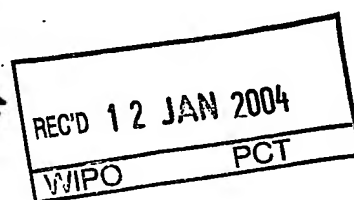
Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 56 617.8
Anmeldetag: 03. Dezember 2002
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur radikalischen Polymerisation in
Gegenwart eines Reglers
IPC: C 08 F 2/38

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

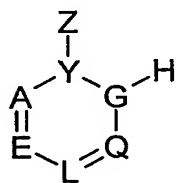
München, den 11. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stanschus

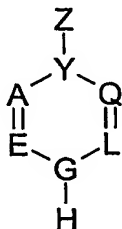
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

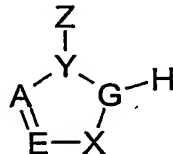
1. Verfahren zur radikalischen Polymerisation in Gegenwart eines Reglers, dadurch gekennzeichnet, dass man als Regler carbocyclische oder heterocyclische Verbindungen verwendet, die eine in Allyl- oder Heteroallylstellung beziehungsweise Homoallyl- oder Homoheteroallylstellung befindliche Abgangsgruppe enthalten, wobei diese Verbindungen nach radikalischer Wasserstoff-Abstraktion ein aromatisches System unter Abspaltung einer radikalischen Abgangsgruppe ausbilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich als aromatisches System ein gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyran, Thiopyran, Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Furan, Oxazol, Isoxazol, Thiophen, Thiazol oder Isothiazol ausbildet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Abgangsgruppe eine Carbonsäureester-, Silyl-, Sulfonyl-, Aryl-, Benzyl-, Allyl- oder Alkylgruppe vorliegt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Regler mindestens eine Verbindung unter den Formeln (I), (II), (III) oder (IV)



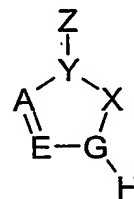
(I)



(II)



(III)



(IV)

auswählt, worin

A C-R¹, N,E C-R², N,L C-R³, N,Q C-R⁴, N,

mit

R¹-R⁴

unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylamino, C₂-C₂₀-Dialkylamino, C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₁₀-Alkylsulfonyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkynyl, worin mindestens zwei der Reste R¹-R⁴ miteinander zu einem 3- bis 8-gliedrigen Ring verbunden sein können,

2

	G mit R ⁵	C-R ⁵ , N, Wasserstoff, C ₁ -C ₁₀ -Alkyl,
5	X mit R ⁶	O, N-R ⁶ , S, Wasserstoff, C ₁ -C ₁₀ -Alkoxy, C ₁ -C ₁₀ -Alkylamino, C ₂ -C ₂₀ -Dialkylamino, C ₁ -C ₁₀ -Alkylcarbonyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkylsulfonyl,
10	Y mit R ⁷	C-R ⁷ , N, Wasserstoff, Carboxyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkoxy, C ₁ -C ₁₀ -Alkylcarbonyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkoxy carbonyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkylaminocarbonyl, C ₂ -C ₂₀ -Dialkylaminocarbonyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkylcarbonyloxy, C ₁ -C ₁₀ -Alkylcarbonylamino, C ₁ -C ₁₀ -Alkylsulfonyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkoxy sulfonyl, C ₁ -C ₁₀ -Alkylaminosulfonyl, C ₂ -C ₂₀ -Dialkylaminosulfonyl, C ₁ -C ₁₀ -Acyl, C ₂ -C ₁₀ -Alkenyl, C ₃ -C ₁₀ -Alkenyloxy, C ₂ -C ₁₀ -Alkenylcarbonyl, C ₃ -C ₁₀ -Alkenyloxy carbonyl, C ₃ -C ₁₀ -Alkenylaminocarbonyl, C ₂ -C ₁₀ -Alkenylcarbonyloxy, C ₂ -C ₁₀ -Alkenylcarbonylamino, C ₂ -C ₁₀ -Alkenylsulfonyl, C ₃ -C ₁₀ -Alkenyloxysulfonyl, C ₃ -C ₁₀ -Alkenylaminosulfonyl, C ₂ -C ₁₀ -Alkynyl, C ₃ -C ₁₀ -Alkynyloxy, C ₂ -C ₁₀ -Alkynylcarbonyl, C ₃ -C ₁₀ -Alkynyloxy carbonyl, C ₃ -C ₁₀ -Alkynylaminocarbonyl, C ₂ -C ₁₀ -Alkynylcarbonyloxy, C ₂ -C ₁₀ -Alkynylcarbonylamino, C ₂ -C ₁₀ -Alkynylsulfonyl, C ₃ -C ₁₀ -Alkynyloxysulfonyl, C ₃ -C ₁₀ -Alkynylaminosulfonyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkoxy, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkylcarbonyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkoxy carbonyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkylaminocarbonyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkylcarbonyloxy, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkylcarbonylamino, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkylsulfonyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkoxysulfonyl, C ₃ -C ₁₂ -Cycloalkylaminosulfonyl, Aryl, Aryloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylaminocarbonyl, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylamino, Arylsulfonyl, Aryloxysulfonyl, Arylamino sulfonyl,
15		
20		
25		
30	Z mit R ⁸ , R ¹³ R ⁹ -R ¹¹ R ¹²	COOR ⁸ , SiR ⁹ R ¹⁰ R ¹¹ , SO ₂ R ¹² , Aryl, gegebenfalls substituiertes Benzyl, C ₃ -C ₁₀ -2-Alken-1-yl, R ¹³ C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, unabhängig voneinander Wasserstoff, C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, worin zwei der Reste R ⁹ -R ¹¹ miteinander zu einem 3- bis 8-gliedrigen Ring verbunden sein können, Wasserstoff, C ₁ -C ₁₀ -Alkyl,
35		

bedeuten, mit der Maßgabe, dass maximal 2 Heteroatome im Ring der heterocyclischen Verbindung sind.

- 5 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Regler gegebenfalls mit C₁-C₄-Alkylresten als R⁷ substituierte Cyclohexadiencarbonsäure, Cyclohexadiencarbonsäuremethylester, Cyclohexadiencarbonsäureethylester, Dihydrofurancarbonsäure, Dihydrofurancarbonsäuremethylester und/oder Dihydrofurancarbonsäureethylester einsetzt.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Regler 1-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester, 1-iso-Propyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-tert.-Butyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Benzyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Allyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure und/oder 1-Cyanomethyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure einsetzt.
- 15 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,01 bis 5 Gew.-% Regler bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren einsetzt.
- 20 8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Regler in Emulsions-, Mikroemulsions-, Miniemulsions-, Suspensions-, Mikrosuspensions, Minisuspensions-, Fällungs-, Masse- und/oder in Lösungspolymerisationen einsetzt.
- 25 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man Homo- und/oder Copolymerisate herstellt.
- 30 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als radikalisch polymerisierbare Monomere monoethylenisch ungesättigte C₃-C₆-Carbonsäuren, C₁-C₂₀-(Meth)acrylsäureester, -amide und -nitrile, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylhalogenide, Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatische gegebenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, offenkettige N-Vinylamidverbindungen, Vinylidene oder Mischungen dieser Monomere einsetzt.
- 35 11. Verwendung von den Verbindungen der Formeln (I), (II), (III) oder (IV) gemäß Anspruch 3 als Regler für radikalische Polymerisationsreaktionen.

Verfahren zur radikalischen Polymerisation in Gegenwart eines Reglers

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur radikalischen Polymerisation in Gegenwart eines Reglers.

Polymerisate bzw. Polymere im Sinne dieser Schrift bezeichnen Homo- und Copolymerisate bzw. -Polymere, der Begriff Polymerisationen umfasst ebenso Homo- und Copolymerisationen.

10

In Polymerisationsreaktionen werden vielfach Reglersubstanzen verwendet, die den Abbruch der Kettenreaktion bewirken und auf diese Weise den Polymerisationsgrad beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht des Polymerisates steuern. Weiterhin dienen sie zur Vermeidung von Verzweigungen und damit zur Verringerung der Bildung von unlöslichen Gelanteilen.

15

In der Literatur werden unterschiedlichste Substanzen als Regler vorgeschlagen. Von kommerzieller Bedeutung sind hierbei Verbindungen mit Thiolgruppen, insbesondere Alkylmercaptane wie n- und tert.-Dodecylmercaptan (siehe z. B. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM, Synthetic Rubber 2.1.2). Diese Substanzen sind jedoch in verschiedener Hinsicht von Nachteil, beispielsweise sind sie aufgrund ihres unangenehmen Geruchs sowohl vor als auch während der Polymerisation schlecht zu handhaben. Nachteilig ist auch ihre Auswirkung auf den Eigengeruch des Polymerisates. Dieser lässt sich auch durch aufwendige Desodorierungsmaßnahmen nicht vollständig unterdrücken. Häufig sind diese Regler auch haut- und schleimhautreizend, was ihre Anwendung in Polymerisationsreaktionen zur Herstellung von Polymerisaten für Kosmetika beschränkt.

20

25

Verschiedentlich wurden andere Regler z. B. für die Emulsionspolymerisation von Styrol mit Butadien vorgeschlagen. So werden in der DE-A 19 512 999 schwefelhaltige Regler in Kombination mit Kohlenwasserstoffen wie α -Methylstyrol-Dimer und Terpinolen als Regler verwendet.

30

Aus der EP-A 407 059 ist ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Styrol und Butadien enthaltenden Monomermischungen bekannt, bei dem Mischungen aus Terpinolen in Kombination mit weiteren Kettenübertragungsmitteln eingesetzt werden.

35

Die ältere deutsche Anmeldung mit dem Aktenzeichen 10148497.6 beschreibt ein Verfahren, in dem Terpinolen und andere Kohlenwasserstoffe, die unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms als Kettenübertragungsmittel ein Pentadienyl-Radikal oder ein Phenylallyl-Radikal bilden, sowie das α -Methylstyrol-Dimer alleine als Regler eingesetzt werden können.

EP-A 036 136 lehrt den Einsatz von Enolethern als Molekulargewichtsregler zur Herstellung von Copolymerisaten von Styrol und/oder dessen Derivaten.

5 In EP-A 496 925 werden neben den zuvor genannten weitere Regler beschrieben, beispielsweise halogenierte Lösungsmittel wie Chloroform, die wie Mercaptane einen intensiven Geruch aufweisen und toxikologisch bedenklich sind.

10 Die im Stand der Technik genannten Reglersysteme wie Mercaptane haben verschiedenste Nachteile. Sie sind zum Teil geruchsintensiv, haut- und schleimhautreizend sowie toxikologisch bedenklich. Als Regler eingesetztes Terpinolen bildet ein delokalisiertes bzw. sekundäres Radikal, was sich auf den Reaktionsverlauf geschwindigkeitshemmend auswirkt.

15 Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur radikalischen Polymerisation unter Einsatz eines Reglersystems zu entwickeln, welches die Nachteile der bisher verwendeten Reglersysteme nicht aufweist.

Weiterhin war ein Ziel, dieses neuartige Verfahren in allen Polymerisationsreaktionen, die radikalisch initiiert werden, verwenden zu können.

20 Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur radikalischen Polymerisation in Gegenwart eines Reglers, in dem man als Regler carbocyclische oder heterocyclische Verbindungen einsetzt, die eine in Allyl- oder Heteroallylstellung beziehungsweise Homoallyl- oder Homoheteroallylstellung befindliche Abgangsgruppe enthalten und die nach radikalischer H-Abstraktion ein aromatisches System unter Abspaltung einer radikalischen Abgangsgruppe ausbilden.

25

Ferner wurde ein Reglersystem gefunden, dass die Nachteile der im Stand der Technik genannten Reglersysteme nicht aufweist, was vor allem für den Einsatz in Polymerisationsreaktionen zur Herstellung von Polymerisaten für Kosmetika vorteilhaft ist.

30 Der besondere Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten carbocyclischen oder heterocyclischen Reglersysteme liegt darin, dass unter Ausbildung des aromatischen Systems eine Abgangsgruppe abgespalten wird, die eine neue Radikalkette startet. Diese Abgangsgruppe befindet sich in Allyl- oder Heteroallylstellung beziehungsweise Homoallyl- oder Homoheteroallylstellung, so dass nach H-Abstraktion ein aromatisches Ringsystem entsteht, was eine zusätzliche
35 Triebkraft für den Reaktionsverlauf darstellt.

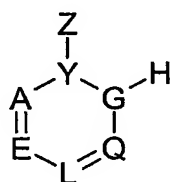
Bevorzugt bilden sich als aromatisches System 5- oder 6-gliedrige gegebenenfalls substituierte Aromaten oder Heteroaromaten.

Besonders bevorzugt bilden sich 5- oder 6-gliedrige gegebenenfalls substituierte Aromaten oder Heteroaromaten, die nicht mehr als zwei Heteroatome im Ringsystem enthalten.

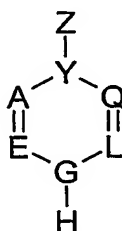
- 5 Ganz besonders bevorzugt bilden sich gegebenenfalls substituierte Phenyle, Pyridine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Pyrane, Thiopyrane, Pyrrole, Pyrazole, Imidazole, Furane, Oxazole, Isoxazole, Thiophene, Thiazole oder Isothiazole.

- 10 Bevorzugte Abgangsgruppen sind Carbonsäureester-, Silyl-, Sulfonyl-, Aryl-, Benzyl-, Allyl- oder Alkylgruppen.

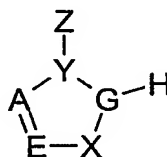
Bevorzugt werden als Regier Verbindungen der Formeln (I), (II), (III) oder (IV) verwendet:



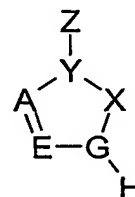
(I)



(II)



(III)



(IV)

- 15 A kann entweder C-R¹ oder Stickstoff sein, E entweder C-R² oder Stickstoff, L entweder C-R³ oder Stickstoff und Q entweder C-R⁴ oder Stickstoff.

- 20 Die Reste R¹, R², R³, R⁴ können unabhängig voneinander beispielsweise Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylamino, C₂-C₂₀-Dialkylamino, C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₁₀-Alkylsulfonyl, C₂-C₁₀-Alkenyl oder C₂-C₁₀-Alkynyl sein, worin R¹ und R², R² und R³ beziehungsweise R³ und R⁴ auch miteinander verbunden sein können und so gemeinsam einen drei- bis achtegliedrigen, bevorzugt einen fünf- bis siebengliedrigen und besonders bevorzugt einen fünf- bis sechsgliedrigen Ring bilden können.

- 25 G kann entweder C-R⁵ oder Stickstoff sein.
Der Rest R⁵ kann z. B. Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl sein.

X kann ein Heteroatom wie beispielsweise Sauerstoff, Schwefel oder substituierter Stickstoff N-R⁶ sein.

Der Rest R^6 kann z. B. Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Alkylamino, C_2 - C_{20} -Dialkylamino, C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl, C_1 - C_{10} -Alkylsulfonyl sein.

Y kann $C-R^7$ oder Stickstoff sein.

5

Der Rest R^7 kann beispielsweise Wasserstoff, Carboxyl, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl, C_1 - C_{10} -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_{10} -Alkylaminocarbonyl, C_2 - C_{20} -Dialkylaminocarbonyl, C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyloxy, C_1 - C_{10} -Alkylcarbonylamino, C_1 - C_{10} -Alkylsulfonyl, C_1 - C_{10} -Alkoxysulfonyl, C_1 - C_{10} -Alkylaminosulfonyl, C_2 - C_{20} -Dialkylaminosulfonyl, C_1 - C_{10} -Acyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxy, C_2 - C_{10} -Alkenylcarbonyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxycarbonyl, C_3 - C_{10} -Alkenylaminocarbonyl, C_2 - C_{10} -Alkenylcarbonyloxy, C_2 - C_{10} -Alkenylcarbonylamino, C_2 - C_{10} -Alkenylsulfonyl, C_3 - C_{10} -Alkenyloxysulfonyl, C_3 - C_{10} -Alkenylaminosulfonyl, C_2 - C_{10} -Alkynyl, C_3 - C_{10} -Alkinyloxy, C_2 - C_{10} -Alkynylcarbonyl, C_3 - C_{10} -Alkinyloxycarbonyl, C_3 - C_{10} -Alkynylaminocarbonyl, C_2 - C_{10} -Alkinyloxysulfonyl, C_3 - C_{10} -Alkynylaminosulfonyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkoxy, C_3 - C_{12} -Cycloalkylcarbonyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkoxycarbonyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkylaminocarbonyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkylcarbonyloxy, C_3 - C_{12} -Cycloalkylcarbonylamino, C_3 - C_{12} -Cycloalkylsulfonyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkoxysulfonyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkylaminosulfonyl, Aryl, Aryloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylaminocarbonyl, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylamino, Arylsulfonyl, Aryloxysulfonyl oder Arylaminosulfonyl sein.

25

Z ist eine Carbonsäureestergruppe $COOR^8$, wobei R^8 C_1 - C_{10} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, bedeutet, eine Silylgruppe $SiR^9R^{10}R^{11}$, wobei R^9 - R^{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, bedeuten und gegebenenfalls zwei der Reste R^9 - R^{11} miteinander zu einem drei- bis achtegliedrigen, bevorzugt einem fünf- bis siebengliedrigen und besonders bevorzugt einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, eine Sulfonylgruppe SO_2R^{12} , wobei R^{12} Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkyl, bevorzugt Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, bedeutet, eine Arylgruppe, eine gegebenenfalls substituierte Benzylgruppe, eine Allylgruppe C_3 - C_{10} -2-Alken-1-yl oder eine Alkylgruppe R^{13} mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen. Beispielsweise sei als Abgangsgruppe $COOCH_3$, $COOC_2H_5$, Trialkylsilyl wie Trimethylsilyl, Sulfonyl wie Methylsulfonyl, Phenyl, Benzyl, Allyl wie 2-Propen-1-yl oder Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl genannt.

30

35

Im einzelnen bedeuten die für die verschiedenen Reste R angegebenen Sammelbegriffe Folgendes:

C_1 - C_{10} -Alkyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-

Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl.

Diese beispielhaft aufgeführten Alkylreste sind ebenfalls bevorzugt, wenn sie als Teil einer funktionellen Gruppe mit dem Ring verbunden sind, also im Falle von Alkoxy, Alkyl- oder Dialkylamino, Alkyl- oder Alkoxy-carbonyl, Alkylamino- oder Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkyl-carbonylamino, Alkyl- oder Alkoxy-sulfonyl, Alkylamino- oder Dialkylaminosulfonyl oder Acyl.

C₂-C₁₀-Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl.

30

Diese beispielhaft aufgeführten Alkenylreste sind ebenfalls bevorzugt, wenn sie als Teil einer funktionellen Gruppe mit dem Ring verbunden sind, also im Falle von Alkenyloxy, wobei die Doppelbindung in einer beliebigen, nicht zum Heteroatom benachbarten Position steht, Alkenyl- oder Alkenyloxycarbonyl, Alkenylaminocarbonyl, Alkenylcarbonyloxy, Alkenylcarbonylamino, Alkenylsulfonyl, Alkenyloxysulfonyl oder Alkenylaminosulfonyl.

35

C₂-C₁₀-Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. Ethinyl oder C₃-C₆-

- Alkinyl wie 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl.
- 10 Diese beispielhaft aufgeführten Alkinylreste sind ebenfalls bevorzugt, wenn sie als Teil einer funktionellen Gruppe mit dem Ring verbunden sind, also im Falle von Alkinyloxy mit einer Dreifachbindung in einer beliebigen, nicht zum Heteroatom benachbarten Position, Alkinyl- oder Alkinyloxycarbonyl, Alkinylaminocarbonyl, Alkinylcarbonyloxy, Alkinylcarbonylamino, Alkinylsulfonyl, Alkinyloxysulfonyl oder Alkinylaminosulfonyl.
- 15 C_3 - C_{12} -Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis zu 12 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C_3 - C_8 -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.
- 20 Diese beispielhaft aufgeführten Cycloalkylreste sind ebenfalls bevorzugt, wenn sie als Teil einer funktionellen Gruppe mit dem Ring verbunden sind, also im Falle von Cycloalkoxy, Cycloalkylcarbonyl, Cycloalkoxycarbonyl, Cycloalkylaminocarbonyl, Cycloalkylcarbonyloxy, Cycloalkylcarbonylamino, Cycloalkylsulfonyl, Cycloalkoxysulfonyl oder Cycloalkylaminosulfonyl.
- 25 Aryl: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem enthaltend 6 bis 14 Kohlenstoffringglieder, z.B. Phenyl, Naphthyl und Anthracenyl.
- Bevorzugte Arylreste sind Phenylreste, die gegebenenfalls 1 bis 3 inerte Substituenten wie beispielsweise C_1 - C_4 -Alkylreste tragen können.
- 30 Diese beispielhaft aufgeführten Arylreste sind ebenfalls bevorzugt, wenn sie als Teil einer funktionellen Gruppe mit dem Ring verbunden sind, also im Falle von Aryloxy, Arylcarbonyl, Aryloxycarbonyl, Arylaminocarbonyl, Arylcarbonyloxy, Arylcarbonylamino, Arylsulfonyl, Aryloxysulfonyl oder Arylaminosulfonyl.
- 35 Bevorzugte Reste R^1 bis R^7 sind C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Alkylamino, C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl, C_1 - C_{10} -Acyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl und C_2 - C_{10} -Alkinyl.

- Bevorzugte Abgangsgruppen Z sind Carbonsäureestergruppen COOR^8 mit C_1 - C_4 -Alkylresten als R^8 , Silylgruppen $\text{SiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ mit unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkylgruppen als R^9 - R^{11} , wobei gegebenenfalls mindestens zwei der Reste R^9 - R^{11} miteinander zu einem 3- bis 8-gliedrigen Ring, insbesondere einem 5- oder 6-gliedrigen Ring, verbunden sein können, Sulfonylgruppen SO_2R^{12} mit Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkylresten als R^{12} , gegebenenfalls substituierte Phenyle und Benzyle, Allyle mit 3 bis 6 C-Atomen und Alkyle mit 1 bis 4 C-Atomen

- Besonders bevorzugte Abgangsgruppen Z sind Carbonsäureestergruppen COOR^8 mit Methyl-, Ethyl-, Propyl, iso-Propyl-, Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butylsubstituenten, Silylgruppen $\text{SiR}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ mit unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl substituiert, Benzyl, Allyle wie 2-Propen-1-yl und Alkyle wie Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl.

- Die genannten Reste und Gruppen können auch gegebenenfalls substituiert sein und einen bis drei, vorzugsweise einen der folgenden Rest tragen: Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Formyl, Carboxyl, Aminocarbonyl, Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Alkoxy carbonylamino, Alkylcarbonyl-N-alkylamino, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen.

- Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (II), (III) und (IV) sind 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-iso-Propyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-tert.-Butyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Benzyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Allyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Cyanomethyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure und deren C_1 - C_4 -Alkylester wie 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester, 1-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester, 2,4-Cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Methyl-2,4-cyclohexadien-1-carbonsäure, 2,4-Cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester und deren C_1 - C_4 -Alkylester wie 1-Methyl-2,4-cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester, 2,5-Dihydrofuran-2-carbonsäure, 2-Methyl-2,5-dihydrofuran-2-carbonsäure und deren C_1 - C_4 -Alkylester wie 2,5-Dihydrofuran-2-carbonsäuremethylester, 2-Methyl-2,5-dihydrofuran-2-carbonsäuremethylester, 2H-Pyridin-1-carbonsäure, 2H-Pyridincarbonsäuremethylester, 4H-Pyridin-1-carbonsäure, 4H-Pyridincarbonsäuremethylester, 2,6-Dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-trimethylsilan, 1-Methyl-2,6-dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-trimethylsilan, 2,6-Dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-tert.-butyl-dimethylsilan, 1-Methyl-2,6-dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-tert.-butyl-dimethylsilan, 2,6-Dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-phenyl-dimethylsilan, 1-Methyl-2,6-dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-phenyl-dimethylsilan, 2,6-Dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-triisopropylsilan, 1-Methyl-2,6-dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-

triisopropylsilan, 2,5-Cyclohexadien-1-trimethylsilan, 1-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-trimethylsilan.

- Bevorzugte Verbindungen sind solche, die nach H-Abstraktion und Abspaltung der Gruppe Z ein
- 5 Phenyl- oder ein Furansystem ausbilden, beispielsweise 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-iso-Propyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-tert.-Butyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Benzyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Allyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Cyanomethyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester, 1-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-
- 10 carbonsäuremethylester, 2,4-Cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Methyl-2,4-cyclohexadien-1-carbonsäure, 2,4-Cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester, 1-Methyl-2,4-cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester, 2,5-Dihydrofuran-2-carbonsäure, 2-Methyl-2,5-dihydrofuran-2-carbonsäure, 2,5-Dihydrofuran-2-carbonsäuremethylester, 2-Methyl-2,5-dihydrofuran-2-carbonsäuremethylester, 2,6-Dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-trimethylsilan, 1-Methyl-2,6-
- 15 dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-trimethylsilan, 2,6-Dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-tert.-butyl-dimethylsilan, 1-Methyl-2,6-dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-tert.-butyl-dimethylsilan, 2,6-Dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-phenyl-dimethylsilan, 1-Methyl-2,6-dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-phenyl-dimethylsilan, 2,6-Dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-triisopropylsilan, 1-Methyl-2,6-dimethoxy-2,5-cyclohexadien-1-triisopropylsilan, 2,5-Cyclohexadien-1-trimethylsilan,
- 20 1-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-trimethylsilan.

- Ganz besonders bevorzugt sind 1-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester, 1-iso-Propyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-tert.-Butyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Benzyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure, 1-Allyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure und/oder 1-
- 25 Cyanomethyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure.

Die genannten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV), in denen Z eine Carbonsäureestergruppe enthält werden analog nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert.

- 30 Walton et al. beschreibt u. a. in J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1997, Seiten 757-762 ausgehend von Benzoessäure beziehungsweise Furan-2-carbonsäure die Synthese einiger 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäure- beziehungsweise 2,5-Dihydrofuran-2-carbonsäure-Derivate. Diese werden über eine Birch-Reduktion mit anschließender Alkylierung mit einem Alkylhalogenid und gegebenenfalls einer Veresterung der Säuregruppe erhalten.

35

In J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1998, Seiten 1423-1429 lehrt Walton et al. die Synthese einiger 2H- beziehungsweise 4H-Pyridin-1-carbonsäurederivate durch Umsetzung von Pyridin mit Natriumborhydrid und gegebenenfalls derivatisiertes Carbonyldichlorid.

Ebenfalls können die genannten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV), in denen Z eine Trialkylsilylgruppe enthält, analog nach literaturbekannten Verfahren dargestellt werden (vgl. z. B. Angew. Chem., Int. Ed. 2000, Band 29, Vol. 17, Seiten 3080-3082).

5

Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV) enthalten ein allylisches oder heteroallylisches beziehungsweise homoallylisches oder homoheteroallylisches Wasserstoffatom, das radikalisch abstrahiert wird. Selbstverständlich kann es sich dabei auch um ein bisallylisches oder bisheteroallylisches Wasserstoffatom handeln. Intermediär bildet sich beispielsweise ein Cyclohexadienyl- beziehungsweise ein Dihydrofuranyl-Radikal. Unter Abspaltung der Abgangsgruppe bildet sich ein aromatisches System aus, und es entsteht eine radikalische Abgangsgruppe, die eine neue Radikalkette startet. Im Falle der Carbonsäureestergruppe als radikalische Abgangsgruppe entweicht Kohlendioxid und es entsteht ein hochreaktives Alkylradikal. Ein solcher Mechanismus wird beispielhaft in J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, Seiten 27-28 von Walton et al. beschrieben.

10

15

Erfindungsgemäß werden vorzugsweise 0,005 bis 6 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% Regler bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren eingesetzt.

20

Selbstverständlich sind auch Mischungen aus zwei oder mehreren der erfindungsgemäß zu verwendenden Regler möglich.

25

Weiterhin können auch Mischungen der erfindungsgemäß verwendeten Regler mit bereits bekannten Reglersystemen eingesetzt werden. Insbesondere sind Mischungen mit organischen Verbindungen S mit wenigstens einer SH-Gruppe möglich. Diese Verbindungen S sind bevorzugt in den hydrophoben Monomeren Styrol und Butadien löslich. Insbesondere sind sie ausgewählt unter C₄-C₁₈-Alkylmercaptanen wie n-Hexylmercaptan, n-Octylmercaptan, tert.-Octylmercaptan, n-Decylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, n-Hexyldecylmercaptan und Stearylmercaptan.

30

Die verschiedenen Regler können selbstverständlich zeitgleich, aber auch zu unterschiedlichen Zeitpunkten zugesetzt werden.

35

Die Wahl der verschiedenen Substituenten R ermöglichen eine gezielte Steuerung des Lösungsverhaltens des Reglersystems. In Emulsionspolymerisationen werden bevorzugt Regler eingesetzt, die hydrophob sind, d. h. die Reste R sind aus den genannten Gruppen so ausgewählt, dass der gesamte Regler im wässrigen Medium nur schlecht löslich ist und die Polymerisation im Latexteilchen regelt. Durch die Einführung von polaren Substituenten erhalten die Reg-

10

ler ein hydrophiles Löslichkeitsverhalten, so dass diese Regler bevorzugt für Lösungspolymerisationen in Wasser eingesetzt werden.

- 5 Ebenso ist es möglich, das Löslichkeitsverhalten des Reglersystems durch verschiedene Mischungen mit den organischen Verbindungen S zu steuern.

Erfindungsgemäß erfolgt die Reglerzugabe kontinuierlich im Verlauf der Polymerisationsreaktion. Weiterhin ist die Vorlage des Reglers im Polymerisationsgefäß möglich.

- 10 Bevorzugt ist die Kombination aus beiden Verfahren, in dem ein Teil des Reglers, der in der Regel 20 % der gesamten Reglermenge nicht überschreiten wird, im Polymerisationsgefäß vorgelegt wird, insbesondere dann, wenn auch Monomere im Polymerisationsgefäß vorgelegt werden. Vorzugsweise erfolgt die Reglerzugabe parallel zur Monomerzugabe, d. h. die Hauptmenge, insbesondere wenigstens 80 % und besonders bevorzugt die Gesamtmenge des Reglersystems wird in dem Zeitraum zugegeben, in dem auch die zu polymerisierenden Monomere der Polymerisationsreaktion zugeführt werden. Hierbei hat es sich insbesondere bewährt, wenn man die Regler zusammen mit den Monomeren der Polymerisationsreaktion zuführt. Selbstverständlich kann die Reglerzugabe auch über einen getrennten Zulauf erfolgen.

- 20 In weiteren Ausführungsformen erfolgt die Dosierung des Reglers über sogenannte Rampen und Stufen, also in Fahrweisen, in denen die Reglerzugabe später als der Monomerzulauf startet beziehungsweise früher als dieser endet.

- 25 Erfindungsgemäß ist es auch möglich, dass sich die Konzentration des Reglersystems während der Zugabe nach den genannten Variationen ändert. Bevorzugt startet man mit höheren Reglerkonzentrationen, die im Verlauf der Polymerisationsreaktion abnehmen.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren findet Anwendung in allen Polymerisationen, die nach einem radikalisch initiierten Mechanismus ablaufen. Diese werden im Folgenden näher erläutert.

- 35 Polymerisationsreaktionen können nach verschiedenen Mechanismen verlaufen. Der Unterschied liegt in der Initiierung des Polymerisationsmechanismus, dieser kann radikalisch, anionisch, kationisch oder auch koordinativ, d. h. durch Koordination an Übergangsmetallkatalysatoren, initiiert werden.

- Die radikalische Polymerisationsreaktion ist eine dem Fachmann bekannte Kettenreaktion, die im Wesentlichen aus folgenden Schritten besteht: Kettenstart, Kettenwachstum, Kettenübertragung und Kettenabbruch. Der Kettenstart erfolgt durch einen radikalischen Initiator oder ther-

misch. Für den kontrollierten Kettenabbruch werden bisher die im Stand der Technik beschriebenen Reglersubstanzen verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren findet im kontrollierten Kettenabbruch einer radikalischen

5 Polymerisationsreaktion Anwendung.

Homo- und Copolymerisate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere) aufgebaut.

- 10 Copolymerisate bestehen bevorzugt zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

- 15 Die Hauptmonomere sind ausgewählt aus monoethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Carbonsäuren, C₁-C₂₀-(Meth)acrylsäureester, -amiden und -nitrilen, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, offenkettigen N-Vinylamidverbindungen, Vinylidenen oder Mischungen dieser Monomeren.

20

Bevorzugte monoethylenisch ungesättigte C₃-C₆-Carbonsäuren sind z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäure sowie deren C₁-C₂₀-Alkylester, -Amide, -Nitrile und -Anhydride wie z. B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Methacrylsäurearylester, Acrylsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Alkylenglykol(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril. Kationische Monomere dieser Gruppe sind beispielsweise Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide wie Dimethylaminomethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte.

30

- 35 Weitere Monomere sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie beispielsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat.

12

Weitere Monomere sind Phenylglycidylglykol-mono-(meth)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino(meth)acrylate wie 2-Aminoethyl(meth)acrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

5

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, Vinylstearat, Vinylpropionat, Versäurevinylester und Vinylacetat.

10

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, α - und p-Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol, 2-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon und vorzugsweise Styrol in Betracht.

15

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid, Vinylfluorid und Vinylidenchlorid.

20

Als aliphatische gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 olefinischen Doppelbindungen seien beispielhaft Ethylen, Propen, Isopropen, 1-Buten, Isobuten, Butadien, Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) und Chloropren (2-Chlor-1,3-butadien) genannt.

25

Weiterhin können offenkettige N-Vinylamidverbindungen wie beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid eingesetzt werden.

30

Als Vinylidene sei beispielsweise Vinylidencyanid genannt.

35

Weitere Monomere sind Vinylacrylsäure, Vinylcarbazol, Hydroxymethylvinylketon, Vinylencarbonat, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen, Nitroethylen, Allylacrylsäure, α -Chloracrylester, α -Cyanoacrylester, Methylenmalonester, α -Cyanoacrylsäureester, Cyclopentadien und Cyclopenten.

Neben den genannten Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z. B. ethylenisch ungesättigte Monomere mit Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamidomethylpropansulfonsäure oder Vi-

nylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure enthalten.

Darüber hinaus sind alle weiteren Monomere, deren Polymerisation nach einem radikalisch initiierten Mechanismus verläuft, möglich, wie beispielsweise in DE-A 10 041 211 und in der älteren deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 10148497.6 beschrieben.

Als weitere Monomere seien weiterhin auch vernetzende Monomere genannt.

Bevorzugte Monomere sind Styrol, Butadien, Acrylsäure, Methacrylsäure, C₁-C₁₀-Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, N-Vinylpyrrolidon und Acrylnitril.

Man unterscheidet zwischen mehreren Polymerisationsarten, die unter anderem radikalisch initiiert werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren findet in radikalischen Polymerisationen verschiedener Arten Anwendung, insbesondere in Emulsion, in Mikroemulsion, in Miniemulsion, in Suspension, in Mikrosuspension, in Minisuspension, in Fällungspolymerisationen, in Masse oder in Lösung, kontinuierlich oder diskontinuierlich.

Bei der Emulsionspolymerisation und ihren Varianten (Mikroemulsion, Miniemulsion) werden die Monomere in Wasser emulgiert, wozu Emulgatoren verwendet werden. Die für die Stabilisierung der Emulsion geeigneten Emulgatoren sind seifenartige Hilfsstoffe, welche die Monomertröpfchen umhüllen und auf diese Weise vor dem Zusammenlaufen schützen.

Als Emulgatoren eignen sich die dem Fachmann bekannten anionischen, kationischen oder neutralen (nicht-ionogenen) Emulgatoren. Anionische Emulgatoren sind z. B. Alkalimetallsalze von höheren Fettsäuren mit 10 bis 30 C-Atomen wie Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, Alkalimetallsalze von Sulfonsäuren mit z. B. 10 bis 16 C-Atomen, insbesondere Natriumsalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkalimetallsalze von Halbestern der Phthalsäure, und Alkalimetallsalze von Harzsäuren wie Abietinsäure. Kationische Emulgatoren sind z. B. Salze langkettiger, insbesondere ungesättigter Amine mit 12 bis 18 C-Atomen, oder quaternäre Ammoniumverbindungen mit längerkettigen Olefin- oder Paraffinresten (also Salze quaternisierter Fettamine). Neutrale Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Fettalkohole, ethoxylierte Fettsäuren oder ethoxylierte Phenole und Fettsäureester von mehrwertigen Alkoholen wie Pentaerythrit oder Sorbit.

Für die Emulsionspolymerisation werden bevorzugt Initiatoren verwendet, die in dem Monomeren schlecht löslich, in Wasser dagegen gut löslich sind. Es werden daher bevorzugt Peroxosul-

fate wie Kalium-, Natrium- oder Ammoniumperoxodisulfat verwendet, oder auch Redox-Systeme, insbesondere solche auf Basis von Hydroperoxiden wie Cumolhydroperoxid, Dicumolperoxid oder Wasserstoffperoxid.

- 5 Der oder die Initiatoren können vor oder nach der Herstellung der Emulsion zugegeben werden, oder erst unmittelbar vor Beginn der Polymerisation, oder auch kontinuierlich im Verlauf der Polymerisation nachdosiert werden.

- 10 Insbesondere bei Monomeren, die zu unkontrollierter Polymerisation neigen, oder bereits bei der Temperatur der Emulsionsherstellung polymerisieren, ist es ratsam, den Initiator erst nach der Emulgierung, u. U. erst unmittelbar vor der Polymerisation, zuzugeben.

- 15 Insbesondere bei Polymerisationen mit einer langen Polymerisationsdauer kann es vorteilhaft sein, den Initiator, als kontinuierlichen Zulauf oder portionsweise, während der Polymerisation zuzugeben. Dabei kann die Dauer des Initiatorzulaufs von der Dauer der Polymerisation verschieden oder gleich sein.

- 20 Als weitere Zusatzstoffe können bei der Polymerisation Puffersubstanzen wie $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ oder Na-citrat/Citronensäure verwendet werden, um einen im Wesentlichen konstant bleibenden pH-Wert einzustellen. Diese weiteren Zusatzstoffe können kontinuierlich oder diskontinuierlich am Anfang und/oder während der Herstellung der Emulsion und/oder während der Polymerisation zugefügt werden.

- 25 Das Polymerisationsmedium für Emulsionspolymerisationen kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren organischen Flüssigkeiten wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, tert.-Butanol, Tetrahydrofuran, Formamid, Dimethylformamid, bestehen, wobei der Anteil dieser Flüssigkeiten bezogen auf das Polymerisationsmedium üblicherweise nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-% und speziell nicht mehr als 1 Gew.-% ausmacht. Vorzugsweise wird nur Wasser als Polymerisationsmedium verwendet.
- 30

- 35 Neben der zuvor beschriebenen sautfreien Herstellungsweise kann zur Einstellung einer definierten Polymerteilchengröße die Emulsionspolymerisation der 1. Polymerisationsstufe nach dem Saatlutex-Verfahren oder in Gegenwart von in situ hergestelltem Saatlutex erfolgen. Verfahren hierzu sind bekannt und können dem Stand der Technik entnommen werden (siehe EP-B 40 419, EP-A 614 922, EP-A 657 812 und dort zitierte Literatur sowie 'Encyclopedia of Polymer Science and Technology', Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York 1966, S. 847).

15

Bei dem Saatlatex-Verfahren erfolgt die Polymerisation der Monomere in Anwesenheit von 0,001 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 3 Gew.-% eines Saatlatex (Feststoffgehalt des Saatlatex, bezogen auf Gesamtmonomermenge), vorzugsweise mit vorgelegtem Saatlatex (Vorlagensaar) durchgeführt. Der Latex weist in der Regel eine gewichtsmittlere Teilchengröße von 10 bis 200 nm und insbesondere 20 bis 200 nm auf. Seine konstituierenden Monomere sind beispielsweise Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und Mischungen davon, wobei der Saatlatex in untergeordnetem Maße auch weitere Monomere (z. B. Acrylsäure), vorzugsweise weniger als 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerisatteilchen im Saatlatex, einpolymerisiert enthalten kann.

Man nimmt die Emulsionspolymerisationsreaktion in der Regel unter langsamem und mäßigem Rühren vor.

Die Mikroemulsionspolymerisation unterscheidet sich von der normalen Emulsionspolymerisation vor allem dadurch, dass aus den Monomeren, Wasser und den Emulgatoren eine Emulsion bereitet wird, indem man hohe Scherkräfte einwirken lässt. Dazu verwendet man Homogenisatoren, die dem Fachmann bekannt sind.

Beispielhaft seien genannt:

- Labordissolver Dispermat[®], Fa. VMA-Getzmann, Reichshof, DE,
- Ultra-Turax[®], Fa. Janke und Kunkel, Staufen, DE,
- Druckhomogenisator, Fa. Gaulin, Lübeck, DE,
- Geräte mit einem Rotor-Stator-System, etwa
- Dispax[®], Fa. Janke und Kunkel, Staufen, DE,
- Cavitron-Homogenisatoren, Fa. v. Hagen & Funke, Sprockhövel, DE,
- Homogenisatoren der Fa. Kotthoff, Essen, DE,
- Homogenisatoren der Fa. Dorr Oliver, Grevenbroich, DE.

Üblicherweise betreibt man diese Geräte bei Drehzahlen von 1 000 bis 25 000 min⁻¹, bevorzugt 2 000 bis 25 000 min⁻¹.

Weiterhin können die hohen Scherkräfte ebenso durch

- Einwirkung von Ultraschall,
- Hindurchpressen der Mischung aus Monomeren, Wasser und Schutzkolloiden bzw. Emulgatoren unter hohem Druck durch einen engen Spalt oder durch Düsen kleinen Durchmessers

- Kolloidmühlen

oder andere geeignete Homogenisatoren erzeugt werden.

- 5 Die Miniemulsionspolymerisation unterscheidet sich von der normalen Emulsionspolymerisation und der Mikroemulsionspolymerisation vor allem dadurch, dass die Partikelgröße in der Regel zwischen 30-500 nm beträgt, also zwischen den typischen Partikelgrößen der Emulsions- und der Mikroemulsionspolymerisation liegt, und die Partikel üblicherweise durch eine Kombination von ionischen Emulgatoren und Co-Emulgatoren gegen das Zusammenlaufen stabilisiert werden.
- 10

- Bei der Miniemulsion wird das Gemisch aus Monomeren, Wasser, Emulgatoren und Co-Emulgatoren hohen Scherkräften ausgesetzt, wodurch die Komponenten innig vermischt werden. Anschließend wird polymerisiert. Die hohen Scherkräfte können beispielsweise durch Ultraschall oder durch ein Microfluidizer-Gerät erzeugt werden, wie bei der Mikroemulsion beschrieben. Einzelheiten der Miniemulsion findet der Fachmann in P. Covell, M. El-asser, Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, Verlag John Wiley, New York, 1997, S. 699-722.
- 15

- Als Co-Emulgatoren werden solche Verbindungen gewählt, die bewirken, dass die Tröpfchen, die vom Starten der Polymerisation gebildet werden, sehr klein bleiben (siehe Gilbert, Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach, Academic Press, London, San Diego, 1995, S. 12-14). Als Co-Emulgatoren werden üblicherweise langkettige Alkane wie Hexadecan oder langkettige Alkohole wie Hexadecanol (Cetylalkohol) oder Dodecanol eingesetzt.
- 20

- 25 Bei der Suspensionspolymerisation und ihren Varianten (Mikrosuspension, Minisuspension) werden die Monomeren in Wasser suspendiert, wozu Schutzkolloide oder Emulgatoren mitverwendet werden.

- Als Schutzkolloide eignen sich Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose und Hydroxymethylcellulose, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid, anionische Polymere wie Polyacrylsäure und deren Copolymere und kationische wie Poly-N-vinylimidazol. Die Menge dieser Schutzkolloide beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Emulsion. Schutzkolloide sowie Verfahren zur Herstellung von Schutzkolloiden sind an sich bekannt und beispielsweise in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.
- 30
- 35 16, S. 488, Verlag John Wiley, 1989, beschrieben.

Bevorzugt werden ein oder mehrere Polyvinylalkohole als Schutzkolloid verwendet, insbesondere solche mit einem Hydrolysegrad unter 96 mol-%, besonders bevorzugt 60 bis 94 und ganz

besonders bevorzugt 65 bis 92 mol-%. Die bevorzugten Polyvinylalkohole haben eine Viskosität von 2 bis 100 mPa/s, insbesondere von 4 bis 60 mPa/s, gemessen als 4 Gew.-%ige Lösung in Wasser bei 20 °C nach DIN 53015.

- 5 Man kann zusätzlich zu den Schutzkolloiden kolloidale Kieselsäure in Konzentrationen von in der Regel 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Dispersion, mitverwenden. Näheres zu dieser Methode, die besonders gut mit einem wasserlöslichen Polymeren aus Adipinsäure und Diethanolamin gelingt, ist der US-A 3 615 972 zu entnehmen.

- 10 Für die Suspensionspolymerisation sind Initiatoren mit einer Halbwertszeit von einer Stunde, wenn die Temperatur bei 40 bis 150 °C liegt, und die in Monomeren merklich löslich, in Wasser dagegen schlecht löslich sind, bevorzugt.

- 15 Es werden daher organische Peroxide, organische Hydroperoxide, Azoverbindungen und/oder Verbindungen mit C-C-Einfachbindungen als Initiatoren RI verwendet. Ebenso werden als radikalische Polymerisationsinitiatoren Monomere verwendet, die bei erhöhter Temperatur spontan polymerisieren. Es können auch Mischungen der genannten Initiatoren RI verwendet werden. Bei den Peroxiden sind diejenigen mit hydrophoben Eigenschaften bevorzugt, insbesondere solche Moleküle mit einem Atomverhältnis Kohlenstoff zu Sauerstoff von größer 3:1. Ganz besonders bevorzugt sind Dilauroylperoxid und Dibenzoylperoxid.
- 20

Als Azoverbindungen werden 2,2'-Azobisisobutyronitril und 2,2'-Azobis-2-methylbutyronitril bevorzugt. Als Verbindungen mit labilen C-C-Bindungen verwendet man bevorzugt 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan und 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan.

- 25 Je nach Aggregatzustand des Initiators für die Suspensionspolymerisation und seinem Löslichkeitsverhalten kann er als solcher, bevorzugt jedoch als Lösung, Emulsion (flüssig in flüssig) oder Suspension (fest in flüssig) zugefügt werden, wodurch sich insbesondere kleine Stoffmengen Initiator präziser dosieren lassen.

- 30 Es ist auch möglich, den Initiator für die Suspensionspolymerisation im Lösungsmittel oder im Monomeren zu lösen und die entstandene Lösung in Wasser zu dispergieren.

- 35 Man nimmt die Suspensionspolymerisationsreaktion in der Regel unter langsamem odermäßigem Rühren vor.

Die Mikrosuspensionspolymerisation unterscheidet sich von der normalen Suspensionspolymerisation vor allem dadurch, dass durch Einwirkung hoher Scherkräfte eine feinteilige Suspension bereitet wird. Einzelheiten wurden bereits bei der Mikroemulsionspolymerisation beschrieben.

- 5 Die Minisuspensionspolymerisation unterscheidet sich von der normalen Suspensionspolymerisation und von der Mikrosuspensionspolymerisation vor allem dadurch, dass die Partikelgrößen in der Regel zwischen denen der Suspensions- und der Mikrosuspensionspolymerisation liegen.

- 10 Bei der Fällungspolymerisation sind die eingesetzten Monomere in der kontinuierlichen Phase (z. B. Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch) löslich, die entstehenden Polymere sind jedoch nicht oder nur begrenzt löslich und fallen daher während der Polymerisation aus. Auch Substanzpolymerisationen, bei denen das entstehende Polymer im Monomer unlöslich ist und daher ausfällt, sind möglich. Je nach Reaktionsmedium sind die bei der Emulsions- bzw. Suspensionspolymerisation beschriebenen Initiatoren möglich. Es kann auch thermisch initiiert werden.

- 15 Bei der Massepolymerisation werden die Monomeren ohne Zugabe eines Reaktionsmediums unter Verwendung der genannten monomerlöslichen Initiatoren polymerisiert, d. h. die Monomeren sind das Reaktionsmedium. Es kann auch thermisch initiiert werden.

- 20 Die Lösungspolymerisation unterscheidet sich von der Massepolymerisation vor allem dadurch, dass Wasser oder ein organisches Lösungsmittel wie Cyclohexan, Ethylbenzol oder Dimethylsulfoxid zur Verdünnung der Monomeren verwendet wird.

- 25 Als Polymerisationsinitiatoren kommen bei der radikalischen Lösungspolymerisation beispielsweise Azoverbindungen wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis-2-methylbutyronitril, Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid und Diisononanoylperoxid, Alkylperester wie tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylperneodecanoat und tert.-Butylperbenzoat, Dialkylperoxide wie Dicumylperoxid und Di-tert.-butylperoxid, Peroxidcarbonate wie Dimyristylperoxidicarbonat, 30 Dicetylperoxidicarbonat, Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Bis(2-ethylhexyl)peroxidicarbonat, Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid allein oder in Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung in Frage.

- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch als kombiniertes Verfahren ausgeführt werden, bei dem mindestens zwei der zuvor beschriebenen Polymerisationsverfahren miteinander kombiniert werden. Hier sind insbesondere Masse/Lösung, Lösung/Fällung, Masse/Suspension und Masse/Emulsion zu nennen, wobei mit dem jeweils erstgenannten begonnen und mit dem letztgenannten beendet wird.

- Die Menge an Initiator in radikalischen Polymerisationsreaktionen beträgt bevorzugt 10^{-6} bis 5 mol/l, insbesondere 10^{-4} bis 10^{-1} mol/l, bezogen auf die Monomeren. Die genaue Menge richtet sich in bekannter Weise nach dem gewünschten Molekulargewicht des Polymerisates. Diese
- 5 Mengenangaben beziehen sich naturgemäß nicht auf den Fall, dass ein Monomer zugleich Initiator ist und thermisch initiiert wird, wie es etwa beim Styrol möglich ist.

- Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen Polymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Er kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der
- 10 radikalischen Polymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im Einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein kleiner Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt. Häufig ist es günstig, wenn die Polymerisations-
- 15 reaktion so geführt wird, dass zuerst ≤ 50 Gew.-%, oft ≤ 45 Gew.-% oder ≤ 40 Gew.-% des Initiators kontinuierlich über eine längere Zeitperiode und daran anschließend ≥ 50 Gew.-%, oft ≥ 55 Gew.-% oder ≥ 60 Gew.-% des Initiators kontinuierlich über eine kürzere Zeitperiode dem Polymerisationsgefäß zugeführt werden.

- Die Polymerisationstemperatur hängt naturgemäß von der Zerfallscharakteristik des Polymerisationsinitiators ab und beträgt vorzugsweise wenigstens 60°C , insbesondere wenigstens 70°C , besonders bevorzugt wenigstens 80°C und ganz besonders bevorzugt wenigstens 90°C . Üblicherweise wird man eine Polymerisationstemperatur von 120°C und vorzugsweise von 110°C nicht überschreiten, um aufwendige Druckapparaturen zu vermeiden. Jedoch können bei geeigneter Wahl des Reaktionsgefäßes auch Temperaturen darüber angewendet werden. Bei der
- 20 sogenannten Kaltfahrweise, d. h. bei Einsatz von Redoxinitiatorsystemen, ist es möglich auch bei geringen Temperaturen zu polymerisieren, beispielsweise ab 10°C .
- 25

- Die radikalische Polymerisation kann in an sich üblicher Weise durchgeführt werden in einer
- 30 Polymerisationsapparatur, die im Allgemeinen mit einem Rührer, mehreren Zulaufgefäßen beziehungsweise -leitungen, Rückflusskühler, und Heizungs- oder Kühleinrichtungen versehen ist und für das Arbeiten unter Inertgasatmosphäre und Drücken oberhalb beziehungsweise unterhalb des Atmosphärendrucks geeignet ist.

- Als Charakteristika für Polymerisate sind u. a. die Glasübergangstemperatur T_g , die mittlere Teilchengröße als d_{50} -Wert sowie der K-Wert zu nennen.
- 35

Mit der Glasübergangstemperatur T_g , ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, Seite 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glasübergangstemperatur wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53765).

Nach Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, Seite 123 und gemäß Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, Seite 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) gilt für die Glasübergangstemperatur von höchsten schwach vernetzten Mischpolymerisaten in guter Näherung:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

wobei x^1, x^2, \dots, x^n die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die T_g -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 5, Vol. A21, Seite 169, VCH Weinheim, 1992, aufgeführt. Weiter Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z. B. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York, 1966, 2nd Ed., J. Wiley, New York, 1975, und 3rd Ed., J. Wiley, New York, 1989.

Als mittlere Teilchengröße werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere 1972, Bd. 250, Seiten 782-796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugennessungen liefern die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus lässt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem d_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert.

Ein weiteres wichtiges Merkmal für Polymerzusammensetzungen sind die viskositätsbezogenen K-Werte, wie sie von H. Fikentscher in Cellulosechemie 1932, 13, Seiten 58-64 und 71-74 beschrieben wurden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

Die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers des Polymerisates erfolgte durch quasi-
elektrische Lichtstreuung nach ISO 13321 mit einem Malvern Autosizer 2C an 0,01 gew.-%igen
Proben. Die Lichtdurchlässigkeit wurde an 0,01 gew.-%igen Proben bei einer Küvettenlänge von
2,5 cm gegen reines Wasser als Referenz bestimmt. Die Bestimmung der Glasübergangstem-
peratur erfolgte mittels DSC nach der mid-point Methode. Die Bestimmung restflüchtiger Anteile
erfolgte durch gaschromatographische Analyse. Die Bestimmung der K-Werte erfolgte nach H.
Fikentscher (s.o.) und wurden bei Verwendung von N-Vinylpyrrolidon in 1 gew.-%igen wässrigen
Lösungen und bei Verwendung von Acrylaten in 1 gew.-%igen ethanolischen Lösungen bei je-
weils 25 °C gemessen. Die Molmassen wurden durch Gelpermeationschromatographie in
Tetrahydrofuran als Zahlenmittel bestimmt. Als Eichstandard wurde Polystyrol verwendet.

Beispiel 1

Emulsionspolymerisation eines Styrol-Butadien-Acrylsäure Polymers

In einem Polymerisationsgefäß legte man 300 g Wasser, 62 g einer 33 gew.-%igen Polymersaat
(Polystyrol latex, d_{50} 30 nm) und 10 % der Initiatorlösung (Zulauf 2) vor und erwärmte auf 95 °C.

Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb von 2,5 h die Mono-
meremulsion (Zulauf 1) und die Restmenge der Initiatorlösung unter Beibehaltung der Tempera-
tur in das Polymerisationsgefäß. Nach Beendigung der Monomerzugabe kühlte man auf 70 °C,
gab dann innerhalb von 2 h zeitgleich beginnend eine wässrige Lösung von 4 g tert.-
Butylhydroperoxid in 40 g Wasser sowie eine Lösung von 1,7 g Aceton und 2,8 g Natriumdisulfit
in 38 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur zu. Anschließend gab man 22 g einer 25
gew.-%igen Natronlauge zu und kühlte auf Raumtemperatur ab.

Zulauf 1:

400 g	enthionisiertes Wasser
33 g	Emulgatorlösung
0,8 g	1-Benzyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäure
675 g	Styrol
310 g	Butadien
30 g	Acrylsäure
10 g	25 gew.-%ige wässrige Natronlauge

Zulauf 2:

10,2 g Natriumperoxodisulfat in 200 g Wasser

5 Emulgatorlösung: Mischung aus 3 Gew.-Teilen einer wässrigen, 45 gew.-%igen Lösung des Natriumsalzes des disulfonylierten Monododecyldiphenylethers (DOWFAX® 2A1, Dow Chemical) und 7 Gew.-Teilen einer wässrigen, 15 gew.-%igen Natriumdodecylbenzolsulfonat-Lösung.

10 Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 50 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 70 %. Die gewichtsmittlere Teilchengröße lag bei 124 nm. Der pH-Wert lag bei 6,8, und die Glasübergangstemperatur betrug 27 °C. Der Gelgehalt nach Extraktion mit THF betrug 85 %.

Vergleichsbeispiel 1

15 In einem Polymerisationsgefäß legte man 300 g Wasser, 62 g einer 33 gew.-%igen Polymersaat (Polystyrol latex, d_{50} 30 nm) und 10 % der Initiatorlösung (Zulauf 2) vor und erwärmte auf 95 °C.

20 Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb von 2,5 h die Monomeremulsion (Zulauf 1) und die Restmenge der Initiatorlösung unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß. Nach Beendigung der Monomerzugabe kühlte man auf 70 °C, gab dann innerhalb von 2 h zeitgleich beginnend eine wässrige Lösung von 4 g tert.-Butylhydroperoxid in 40 g Wasser sowie eine Lösung von 1,7 g Aceton und 2,8 g Natriumdisulfit in 38 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur zu. Anschließend gab man 22 g einer 25 gew.-%igen Natronlauge zu und kühlte auf Raumtemperatur ab.

25 Zulauf 1:

400 g entionisiertes Wasser
33 g Emulgatorlösung (siehe Beispiel 1)
675 g Styrol
310 g Butadien
30 30 g Acrylsäure
10 g 25 gew.-%ige wässrige Natronlauge

Zulauf 2:

35 10,2 g Natriumperoxodisulfat in 200 g Wasser

Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 50 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 69 %. Die gewichtsmittlere Teilchengröße lag bei 126 nm. Der pH-Wert lag bei 6,7, und die Glasübergangstemperatur betrug 27 °C. Der Gelgehalt nach Extraktion mit THF betrug 93 %.

Beispiel 2

Bulkpolymerisation von Styrol

5

Ein Rundkolben wurde mit 148,5 g Styrol beschickt und mit Stickstoff gespült. Der Reaktionsansatz wurde auf 80 °C erwärmt, anschließend gab man 0,068 g Porofo[®] N (Fa. Akzo) und 0,25 g 1-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester zu. Die Lösung wurde zwei Stunden bei 80 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

10

Der Feststoffgehalt lag bei 30 Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht betrug 127 000 g/mol.

Vergleichsbeispiel 2

15

Ein Rundkolben wurde mit 148,5 g Styrol beschickt und mit Stickstoff gespült. Der Reaktionsansatz wurde auf 80 °C erwärmt, anschließend gab man 0,068 g Porofo[®] N (Fa. Akzo) zu. Die Lösung wurde zwei Stunden bei 80 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

20

Der Feststoffgehalt lag bei 29 Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht betrug 155 500 g/mol.

Beispiel 3

25

Emulsionspolymerisation eines Ethylacrylat-Methacrylsäure Polymers

372 g Wasser, 1 g Natriumlaurylsulfat und 35 g der Monomerlösung (Zulauf 1) wurden vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Bei 40 °C wurden 8 g einer 7 gew.-% wässrigen Lösung von Natriumpersulfat zugegeben. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur wurde die Restmenge der

30

Monomerlösung innerhalb von 2 h zugegeben und anschließend eine 1 h nachpolymerisiert.

Zulauf 1:

35

200 g vollentionisiertes Wasser

15 g 15 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat

280 g Ethylacrylat

70 g Methacrylsäure

0,37 g 1-Methyl-2,5-cyclohexadien-1-carbonsäuremethylester

24

Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei ca. 38 %. Die Teilchengröße betrug 142 nm. Der K-Wert des Polymers gemessen in Ethanol betrug 54.

Vergleichsbeispiel 3

5

372 g Wasser, 1 g Natriumlaurylsulfat und 35 g der Monomerlösung (Zulauf 1) wurden vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Bei 40 °C wurden 8 g einer 7 gew.-% wässrigen Lösung von Natriumpersulfat zugegeben. Nach Erreichen der Polymerisationstemperatur wurde die Restmenge der Monomerlösung innerhalb von 2 h zugegeben und anschließend eine 1 h nachpolymerisiert.

10

Zulauf 1:

200 g vollentionisiertes Wasser

15 g 15 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat

280 g Ethylacrylat

15

70 g Methacrylsäure

Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei ca. 38 %. Die Teilchengröße betrug 145 nm. Der K-Wert des Polymers gemessen in Ethanol betrug 89.

20

Beispiel 4

Lösungspolymerisation von N-Vinylpyrrolidon

Zu einer Vorlage von 50 g Wasser wurden bei 75 °C zeitgleich beginnend innerhalb von 2 h die Lösungen aus Zulauf 1 und Zulauf 2 zugegeben. Anschließend wurde 1 h nachpolymerisiert.

25

Zulauf 1:

50 g N-Vinylpyrrolidon

150 g vollentionisiertes Wasser

30

0,43 g 1-Isopropyl- 2,5-Cyclohexadien-1-carbonsäure

Zulauf 2:

0,15 g Wako® V-50

83 g vollentionisiertes Wasser

35

Der Feststoffgehalt der Lösung lag bei 16 %. Der K-Wert des Polymers gemessen in Ethanol betrug 61.

25

Vergleichsbeispiel 4

Zu einer Vorlage von 50 g Wasser wurden bei 75 °C zeitgleich beginnend innerhalb von 2 h die Lösungen aus Zulauf 1 und Zulauf 2 zugegeben. Anschließend wurde 1 h nachpolymerisiert.

5

Zulauf 1:

50 g N-Vinylpyrrolidon
150 g vollentionisiertes Wasser

10

Zulauf 2:

0,15 g Wako® V-50
83 g vollentionisiertes Wasser

15

Der Feststoffgehalt der Lösung lag bei 15 %. Der K-Wert des Polymers gemessen in Ethanol betrug 67.

Verfahren zur radikalischen Polymerisation in Gegenwart eines Reglers

Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur radikalischen Polymerisation in Gegenwart eines Reglers, der nach radikalischer H-Abstraktion unter Ausbildung eines aromatischen Systems eine radikalische Abgangsgruppe abspaltet, die eine neue Radikalkette startet.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.